

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060269

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl. C04B 35/49
H01L 41/09
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-248439 (71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.08.2000 (72)Inventor : YOSHIZAWA ISAMU
HORIKAWA KATSUHIRO

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIAL, SINTERED PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPACT AND PIEZOELECTRIC CERAMIC ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic material capable of obtaining a piezoelectric ceramic compact which is small in an electromechanical coupling coefficient, is small resonance resistance and is small in the dependence of a resonance frequency on temperature.

SOLUTION: The essential component of this material is a solid solution consisting of PbTiO₃, PbZrO₃ and Pb(MaMd)₂O₃, (Ma: bivalent/tervalent elements, Md: pentavalent/hexavalent element) and its crystal structure is tetragonal and the ratio X/Y of the Ma quantity X and Md quantity Y is greater than a stoichiometric ratio. When, for example, the content of Mn as Ma is defined as A and the respective contents of Nb, Sb, Ta and W as Md are defined as B, C, D and E, $0.525 \leq A/(B+C+D+E) \leq 1$ is specified and ≤ 20 mol% of Pb atoms is substituted by Ca, Ba, Sr and/or La. More preferably, the sintered compact obtained by firing this piezoelectric ceramic material in an atmosphere of ≥ 80 vol.% oxygen concentration is used in such an unsaturated polarization state in which the electromechanical coupling coefficient attains $\leq 80\%$ of the saturated polarization state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3783534

[Date of registration] 24.03.2006

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60269

(P2002-60269A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 4 B 35/49

識別記号

F I
C 0 4 B 35/49テマコト(参考)
G 4 G 0 3 1
F
H
J
K

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-248439(P2000-248439)

(22)出願日

平成12年8月18日(2000.8.18)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所
京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 吉澤 勇

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 堀川 勝弘

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器材料、圧電磁器焼結体および圧電磁器素子

(57)【要約】

【課題】 電気機械結合係数が小さく、共振抵抗が小さく、共振周波数の温度依存性が小さい、圧電磁器焼結体を得ることができる圧電磁器材料を提供する。

【解決手段】 主成分がPbTiO₃、PbZrO₃、およびPb(Ma_xMd_y)O₃ (Ma: 2価/3価の元素。Md: 5価/6価の元素) からなる固溶体で、その結晶構造が正方晶であり、Ma量XとMd量Yとの比X/Yが化学量論比より大きい。たとえば、MaとしてのMnの含有量をA、MdとしてのNb、Sb、TaおよびWの各含有量を、B、C、DおよびEとしたとき、
 $0.525 \leq A / (B + C + D + 2E) \leq 1$ とし、Pb原子の20モル%以下を、Ca、Ba、SrおよびまたはLaによって置換する。好ましくは、この圧電磁器材料を80体積%以上の酸素濃度雰囲気中で焼成して得られた焼結体を、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和分極状態で用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分がPbTiO₃、PbZrO₃およびPb(M_xM_y)O₃(M_xは2価または3価の元素から選ばれる少なくとも1種。M_yは5価または6価の元素から選ばれる少なくとも1種。)からなる固溶体であって、前記固溶体の結晶構造が正方晶であり、前記M_x量Xと前記M_y量Yとの比X/Yが化学量論比より大きい、圧電磁器材料。

【請求項2】 前記M_xはMnであり、前記M_yはNb、Sb、TaおよびWから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の圧電磁器材料。

【請求項3】 前記Mnの含有量をAとし、前記Nb、Sb、TaおよびWの各含有量を、それぞれ、B、C、DおよびEとしたとき、モル比で、0.525≤A/(B+C+D+E)≤1である、請求項2に記載の圧電磁器材料。

【請求項4】 前記主成分中のPb原子の20モル%以下(0モル%を含まない。)を、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換した、請求項1ないし3のいずれかに記載の圧電磁器材料。

【請求項5】 前記主成分100重量部に対して、SiO₂を0.003~0.1重量部、およびAl₂O₃を0.003~0.1重量部さらに含有する、請求項1ないし4のいずれかに記載の圧電磁器材料。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の圧電磁器材料を、酸素濃度が80体積%以上の雰囲気中で焼成して得られた、圧電磁器焼結体。

【請求項7】 電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和分極状態にある、請求項6に記載の圧電磁器焼結体。

【請求項8】 請求項1ないし5のいずれかに記載の圧電磁器材料を焼成して得られた、圧電磁器焼結体であって、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和分極状態にある、圧電磁器焼結体。

【請求項9】 請求項6ないし8のいずれかに記載の圧電磁器焼結体と、前記圧電磁器焼結体上に設けられた電極とを備える、圧電磁器素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器材料およびそれを用いて得られた圧電磁器焼結体、ならびにこの圧電磁器焼結体をもって構成される圧電磁器素子に関するもので、特に、電気機械結合係数が比較的小さくかつ共振周波数の温度安定性に優れていることが要求される圧電磁器素子において有利に用いられる、圧電磁器焼結体、およびこの圧電磁器焼結体を得るための圧電磁器材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、チタン酸ジルコン酸鉛:PbZrO₃-PbTiO₃に、鉛系複合ペロブスカイト化

合物:Pb(M_xM_y)O₃(M_xは2価または3価の元素から選ばれる少なくとも1種。M_yは5価または6価の元素から選ばれる少なくとも1種。)を固溶させた圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体が、パルク波や表面波を用いたフィルタまたは発振子用の圧電磁器焼結体として用いられてきた。

【0003】特に、アクセプタ成分であるM_xとしてMnを含む圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体は、チタン酸ジルコン酸鉛系の圧電磁器焼結体の中では比較的低損失のものの1つであることから、広範囲の用途に向けられてきた。

【0004】さらに、これらの圧電磁器焼結体の共振特性を改善するために、圧電磁器材料において、様々な組成変性の試みがなされてきた。

【0005】たとえば、特開平5-327397号公報によれば、(Pb_{1-x}Me_x)(Mn_{1-y}Nb_{2y})₂Ti₂Zr₂O₉の一般式で表わされ、MeがCa、BaおよびSrからなる群から選択した少なくとも1種であり、x、a、bおよびcが、

$$\begin{aligned} & 0.005 \leq x \leq 0.10, \\ & 0.01 \leq a \leq 0.14, \\ & 0.40 \leq b \leq 0.60, \\ & 0.26 \leq c \leq 0.59, \text{ および} \\ & a+b+c = 1.00 \end{aligned}$$

の関係を満たす圧電磁器材料を用いることによって、共振特性、共振特性の温度依存性および耐熱性に優れた表面波装置を実現できることが示されている。

【0006】また、特開平5-24916号公報によれば、電気特性のばらつきを改良した(PbSr){(TiZr)(MnNb)}O₉系の圧電磁器材料として、SiO₂を0.005~0.040重量%およびAl₂O₃を0.005重量%~0.040重量%の少なくとも一方を含有させた材料が示されている。

【0007】これらの圧電磁器材料から得られる圧電磁器焼結体は、共振特性および共振特性の温度安定性のいずれにおいても、比較的良好な特性を有し、産業上の利用価値の高いものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような従来の圧電磁器焼結体は、温度特性が比較的良好なものであっても、これをもって、広帯域のフィルタよりも良好な温度特性が要求される狭帯域のフィルタを構成した場合、フィルタの中心通過周波数が温度変化により大きく変動してしまうという問題を有している。

【0009】さらに、上述した従来の圧電磁器焼結体は、分極度を飽和させた状態での電気機械結合係数が比較的大きいため、分極度を飽和させた状態では、狭帯域のフィルタや、共振周波数と反共振周波数との周波数差が小さいことが要求される高精度の発振子を提供できないという問題を有している。

【0010】また、電気機械結合係数を低下させるために分極度を不飽和の状態にすると、共振抵抗の劣化や分極度ばらつきの拡大が起こるため、フィルタの挿入損失が増加したり、発振子の発振が不安定になったり、あるいは製品の歩留まりが低下するという問題を引き起す。

【0011】これらの課題に対応するため、特許第2783022号公報、特許第2890863号公報および特公平7-105684号公報には、圧電体の分極方法を工夫することにより、分極度ばらつきを低減できることが教示されている。

【0012】しかしながら、これらの公報に開示されている方法によれば、分極度ばらつきの低減には有効であるものの、分極度を低下させた場合の共振抵抗の劣化を防ぐことはできない。このため、フィルタや発振子用の圧電体に対して、この方法を適用した場合、フィルタの挿入損失が増加したり、発振子の発振が不安定になったりすることがある。さらに、圧電部品の製造工程において、複数回の分極処理が必要であり、そのため、圧電部品の製造に要する時間が長くなる点でも不利である。

【0013】そこで、この発明の目的は、上述のような問題を解決しようとするることであり、より具体的には、狭帯域のフィルタや高精度の発振子を設計するためには適切な特性を与えることができる圧電磁器材料、この圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体、ならびにこの圧電磁器焼結体を備える圧電磁器素子を提供しようとすることである。

【0014】

【課題を解決するための手段】この発明に係る圧電磁器材料は、主成分が $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ および $Pb(Ma_xMd_y)O_3$ (Ma は2価または3価の元素から選ばれる少なくとも1種。 Md は5価または6価の元素から選ばれる少なくとも1種。)からなる固溶体であって、この固溶体の結晶構造が正方晶であり、 Ma 量 X と Md 量 Y との比 X/Y が化学量論比より大きいことを特徴としている。

【0015】このように、圧電磁器材料の組成および結晶構造を、それぞれ、特定的に選ぶことにより、当該圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体の共振周波数の温度安定性を良好なものとすることができます。たとえば、上述の X/Y が化学量論比と一致する場合に比べて、共振周波数の温度係数をより小さくすることができる。また、結晶構造を正方晶以外の結晶系の場合には、 X/Y を化学量論比より大きくしても、温度特性改善の効果が見られない。

【0016】この発明に係る圧電磁器材料において、好ましくは、上述した Ma は Mn であり、 Md は、 Nb 、 Sb 、 Ta および W から選ばれる少なくとも1種である。この場合、 Mn の含有量をAとし、 Nb 、 Sb 、 Ta および W の各含有量を、それぞれ、B、C、Dおよび

Eとしたとき、アクセプタ／ドナー比である $A/(B+C+D+2E)$ を、モル比で、 $0.525 \leq A/(B+C+D+2E) \leq 1$ となるように選ぶことがより好ましい。

【0017】上述のように、 $0.525 \leq A/(B+C+D+2E) \leq 1$ となるように選ぶことにより、当該圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体の共振周波数の温度安定性の改善効果がより顕著になるとともに、分極処理をより容易に行なえるようになる。なお、
10 $A/(B+C+D+2E)$ が 0.525 未満であると、温度特性改善の効果が見られず、他方、 $A/(B+C+D+2E)$ が 1 を超えると、圧電磁器焼結体の電気絶縁性が低下して、分極処理が困難になることがある。

【0018】また、この発明に係る圧電磁器材料において、前述した主成分中の Pb 原子の 20 モル%以下(0 モル%を含まない。)を、 Ca 、 Ba 、 Sr および La から選ばれる少なくとも1種によって置換することが好ましい。

【0019】上述のように置換することにより、当該圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体の電気機械結合係数のばらつき、共振周波数のばらつき、および分極度のばらつきを低減する効果が、置換していない場合と比べ、より顕著になる。なお、これらばらつきの低減効果は、上述の置換が $1\sim4$ モル%の範囲内で行なわれると、より顕著に現れる。なお、置換量が 20 モル%を超えると、圧電磁器焼結体のキュリー温度が低下して、圧電磁器素子を得るために加工または処理時に付与される温度によっては、圧電磁器焼結体の圧電性を失ってしまうことがある。

【0020】また、この発明に係る圧電磁器材料において、前述した主成分 100 重量部に対して、 SiO_2 を $0.003\sim0.1$ 重量部、および Al_2O_3 を $0.03\sim0.1$ 重量部さらに添加して含有させることが好ましい。

【0021】上述のような SiO_2 および Al_2O_3 の含有は、当該圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体の強度の向上に寄与する。なお、 SiO_2 および Al_2O_3 の添加量が 0.1 重量部を超えると、圧電磁器焼結体の共振抵抗が不所望に高くなることがある。

【0022】この発明は、また、上述のような圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体にも向けられる。より特定的には、この圧電磁器焼結体は、この発明に係る圧電磁器材料を、酸素濃度が 80 体積%以上の雰囲気中で焼成して得られたものである。

【0023】上述した圧電磁器焼結体は、電気機械結合係数が飽和分極状態の 80% 以下となるような不飽和分極状態で用いられることが好ましい。

【0024】この発明は、また、上述したような圧電磁器焼結体と、この圧電磁器焼結体上に設けられた電極とを備える、圧電磁器素子にも向けられる。この圧電磁器

素子としては、たとえば、フィルタ、トラップ素子、発振子等がある。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、この発明に係る圧電磁器素子の具体例について説明する。

【0026】図1は、この発明の一実施形態による圧電磁器素子としての発振子1を示す斜視図である。

【0027】図1に示した発振子1は、厚みすべり振動モードを利用するもので、矢印2方向に分極処理された矩形の板状の圧電磁器焼結体3を備え、この圧電磁器焼結体3の各主面上には、振動電極4および5がそれぞれ形成されている。振動電極4および5は、圧電磁器焼結体3の長手方向の互いに逆の端部側に片寄った位置に設けられている。

【0028】このような発振子1において、振動電極4および5間に電圧を印加することにより、圧電磁器焼結体3は、厚みすべり振動モードをもって共振する。

【0029】図2は、この発明の他の実施形態による圧電磁器素子としてのフィルタ6を分解して示す斜視図である。

【0030】フィルタ6は、矩形の板状の圧電磁器焼結体7を備える。圧電磁器焼結体7の一方主面上には、第1組の振動電極8および9ならびに第2組の振動電極10および11がそれぞれ形成される。振動電極8は、圧電磁器焼結体7の長手方向の一方端部に形成された引出電極12に引出ライン13を介して接続され、振動電極11は、圧電器焼結体7の長手方向の他方端部に形成された引出電極14に引出ライン15を介して接続される。振動電極9および10は、互いに中継ライン16を介して接続される。

【0031】圧電磁器焼結体7の他方主面上には、隠れて図示されないが、第1組の振動電極8および9に共通に対向するアース側の振動電極、ならびに第2組の振動電極10および11に共通に対向するアース側の振動電極が形成され、これらアース側の振動電極は、双方とも、圧電磁器焼結体7の長手方向中央部に形成されたアース側の引出電極に接続される。

【0032】上述した圧電磁器焼結体7は、セラミックケース17が与える凹部18内に収容される。セラミックケース17には、凹部18から外表面にまで延びるように、端子電極19、20および21が形成される。

【0033】また、セラミックケース17は、蓋22によって閉じられ、この蓋22上には、端子電極19、20および21にそれぞれ対応する位置に、端子電極23、24および25が形成される。

【0034】圧電磁器焼結体7上に形成された引出電極12は、セラミックケース17内において、図示しない導電性接着剤によって端子電極19に接続される。同様に、引出電極14は、導電性接着剤によって端子電極20に接続される。また、圧電磁器焼結体7の図示しない

アース側の引出電極は、導電性接着剤によって端子電極21に接続される。

【0035】また、前述した蓋22は、凹部18の開口を閉じるように、セラミックケース17に接着剤によって固着される。これによって、圧電磁器焼結体7が収容された凹部18に対して密閉空間が与えられる。また、端子電極19、20および21は、それぞれ、端子電極23、24および25と電気的に接続された状態となる。

10 【0036】このようなフィルタ6は、使用にあたり、端子電極19または23および20または24を信号ラインに接続し、端子電極21または25をアース接続した状態とされる。

【0037】このフィルタ6において、厚み縦振動モードを利用する場合には、圧電磁器焼結体7の周囲には空洞が形成され、他方、厚みすべり振動モードを利用する場合には、不要振動をダンピングするため、たとえばシリコーンゴムからなるダンピング材が圧電器焼結体7の少なくとも振動領域を覆うように付与される。

20 【0038】図3は、この発明の他の実施形態による圧電磁器素子としてのフィルタ26を示す正面図である。フィルタ26は、図2に示した圧電器焼結体7と実質的に同様の構造を有する圧電器焼結体27を備える。圧電器焼結体27に関連して設けられる要素であって、図2に示した要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【0039】圧電器焼結体27の一方主面上には、図2に示した圧電器焼結体7の場合と同様、振動電極8～11、引出電極12および14、引出ライン13および15ならびに中継ライン16が設けられ、図示しない他方主面上には、アース側の振動電極および引出電極が設けられている。

【0040】また、圧電器焼結体27上の引出電極12には、端子リード28が半田付け等によって接続され、同様に、引出電極14には、端子リード29が接続される。また、圧電器焼結体27の図示しないアース側の引き出し電極には、端子リード30が接続される。

【0041】このようなフィルタ26は、使用にあたり、端子リード28および29を信号ラインに接続し、端子リード30をアース接続した状態とされる。

【0042】また、このフィルタ26において、厚みすべり振動モードを利用する場合には、圧電器焼結体27の表面には、図示を省略するが、たとえばシリコーンゴムからなるダンピング材が付与される。

【0043】以上説明した発振子1ならびにフィルタ6および26のような圧電器素子に備える圧電器焼結体3、7および27を構成するため、この発明に係る圧電器材料を焼成して得られた圧電器焼結体が用いられる。

50 【0044】この圧電器焼結体は、好ましくは、電気

機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和分極状態で用いられる。これは、たとえば狭帯域のフィルタに必要な小さい電気機械結合係数を得るために、分極度を低下させるという手法を用いようとするものである。

【0045】また、圧電磁器焼結体は、圧電磁器材料を、酸素濃度が80体積%の雰囲気中で焼成して得られたものであることが好ましい。このような酸素雰囲気中で焼成を行なうことにより、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるように分極度を落とした場合でも、共振抵抗がそれほど大きくならず、そのため、当該圧電磁器焼結体を用いて、たとえばフィルタが構成されるとき、このフィルタの挿入損失もそれほど大きくならないようにすることができる。

【0046】圧電磁器焼結体を得るための圧電磁器材料は、前述したように、主成分がPbTiO₃、PbZrO₃、およびPb(Ma_xMd_y)O₃(Maは2価または3価の元素から選ばれる少なくとも1種。Mdは5価または6価の元素から選ばれる少なくとも1種。)からなる固溶体であって、この固溶体の結晶構造が正方晶であり、Ma量XとMd量Yとの比X/Yが化学量論比より大きいものである。

【0047】このように、X/Yを化学量論比より大きくすると、X/Yが化学量論比と一致したり、化学量論比より小さい場合に比べて、狭帯域のフィルタに要求される良好な温度特性を得ることができる。また、固溶体の結晶構造を正方晶と限定したのは、正方晶以外の結晶系の場合には、X/Yを化学量論比より大きくしても、温度特性改善の効果が見られないからである。

【0048】上述した圧電磁器材料において、MaはMnであり、Mdは、Nb、Sb、TaおよびWから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。この場合、Mnの含有量をAとし、Nb、Sb、TaおよびWの各含有量を、それぞれ、B、C、DおよびEとしたとき、モル比で、 $0.525 \leq A / (B+C+D+E) \leq 1$ であることが好ましい。

【0049】上述のように、 $0.525 \leq A / (B+C+D+E) \leq 1$ であることが好ましいとしたのは、 $A / (B+C+D+E) < 0.525$ の場合には、温度特性改善の効果が見られないからであり、他方、 $A / (B+C+D+E) > 1$ の場合には、当該圧電磁器材料を焼成して得られた圧電磁器焼結体の電気絶縁性が劣

化して、分極処理が困難になるからである。

【0050】また、圧電磁器材料の前述した主成分中のPb原子の20モル%以下(0モル%を含まない。)を、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換すると、電気機械結合係数のばらつき、共振周波数のばらつきおよび分極度のばらつきを低減することができる。特に、この置換量が1~4モル%の範囲に選ばれると、上述したばらつき低減の効果がより大きくなる。

10 【0051】なお、置換量が20モル%を超えると、圧電磁器焼結体のキュリー温度が低下して、この圧電磁器焼結体をもって圧電磁器素子を得ようとするためのいくつかの加工または処理工程中に付与される温度、たとえば半田リフロー工程において付与される温度によっては、圧電磁器焼結体が圧電性を失ってしまうことがある。

【0052】また、圧電磁器材料は、前述した主成分100重量部に対して、SiO₂を0.003~0.1重量部、およびAl₂O₃を0.003~0.1重量部さらに含有していると、圧電磁器焼結体の強度を向上させることができる。なお、SiO₂およびAl₂O₃の添加量が0.1重量部を超えると、圧電磁器焼結体の共振抵抗が不所望に高くなることがある。

【0053】以下に、より具体的な実施例に基づき、この発明に係る圧電磁器材料および圧電磁器焼結体について説明する。

【0054】

【実施例】圧電磁器材料の素原料として、Pb₃O₄、SrCO₃、CaCO₃、BaCO₃、La₂O₃、ZrO₂、TiO₂、MnCO₃、Nb₂O₅、Sb₂O₃、Ta₂O₅、WO₃、Al₂O₃およびSiO₂をそれぞれ用意した。

【0055】次いで、これら素原料を、表1ないし表3に示す組成になるように秤量し、湿式で混合粉碎した後、800°Cから1100°Cで1時間から4時間仮焼した。得られた仮焼粉を粉碎し、適当な有機バインダを加えて造粒を行なった後、プレス成形によって、20mm×30mm×8.5mmの直方体形状の成形体を作製した。

40 【0056】

【表1】

試料番号	Pb置換元素	Pb量a (モル%)	Zr量b (モル比)	Ti量c (モル比)	Mn量A (モル比)	Nb量B (モル比)	Sb量C (モル比)	Ta量D (モル比)	W量E (モル比)	A/(B+C+D+2E)	SiO ₂ 量α (重量部)	Al ₂ O ₃ 量β (重量部)	結晶構造
1*	-	-	100	42	53	1.500	3.000	-	-	-	0.500	-	-
2	-	-	100	42	53	1.530	3.000	-	-	-	0.510	-	-
3	-	-	100	42	53	1.575	3.000	-	-	-	0.525	-	-
4	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
5	-	-	100	42	53	3.000	3.000	-	-	-	1.000	-	-
6	-	-	100	42	53	3.100	3.000	-	-	-	1.033	-	-
7*	-	-	100	42	53	1.500	-	3.000	-	-	0.500	-	-
8	-	-	100	42	53	1.530	-	3.000	-	-	0.510	-	-
9	-	-	100	42	53	1.575	-	3.000	-	-	0.525	-	-
10	-	-	100	42	53	2.000	-	3.000	-	-	0.667	-	-
11	-	-	100	42	53	3.000	-	3.000	-	-	1.000	-	-
12	-	-	100	42	53	3.100	-	3.000	-	-	1.033	-	-
13*	-	-	100	42	53	1.500	-	-	3.000	-	0.500	-	-
14	-	-	100	42	53	1.530	-	-	3.000	-	0.510	-	-
15	-	-	100	42	53	1.575	-	-	3.000	-	0.525	-	-
16	-	-	100	42	53	2.000	-	-	3.000	-	0.667	-	-
17	-	-	100	42	53	3.000	-	-	3.000	-	1.000	-	-
18	-	-	100	42	53	3.100	-	-	3.000	-	1.033	-	-
19*	-	-	100	42	53	1.500	1.500	1.500	1.500	-	-	0.500	-
20	-	-	100	42	53	1.530	1.500	1.500	1.500	-	-	0.510	-
21	-	-	100	42	53	1.575	1.500	1.500	1.500	-	-	0.525	-
22	-	-	100	42	53	2.000	1.500	1.500	1.500	-	-	0.667	-
23	-	-	100	42	53	3.000	1.500	1.500	1.500	-	-	1.000	-
24	-	-	100	42	53	3.100	1.500	1.500	1.500	-	-	1.033	-

【0057】

* * 【表2】

試料番号	Pb置換元素	Pb量a (モル%)	Zr量b (モル比)	Ti量c (モル比)	Mn量A (モル比)	Nb量B (モル比)	Sb量C (モル比)	Ta量D (モル比)	W量E (モル比)	A/(B+C+D+2E)	SiO ₂ 量α (重量部)	Al ₂ O ₃ 量β (重量部)	結晶構造
25*	-	-	100	41	52	3.000	-	-	3.000	0.500	-	-	-
26	-	-	100	41	52	3.060	-	-	3.000	0.510	-	-	-
27	-	-	100	41	52	3.150	-	-	3.000	0.525	-	-	-
28	-	-	100	41	52	4.000	-	-	3.000	0.667	-	-	-
29	-	-	100	41	52	6.000	-	-	3.000	1.000	-	-	-
30	-	-	100	41	52	6.200	-	-	3.000	1.033	-	-	-
31	Sr	1	99	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
32	Sr	2	98	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
33	Sr	4	96	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
34	Sr	6	94	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
35	Sr	10	90	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
36	Sr	20	80	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
37	Sr	22	78	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
38	Ce	2	98	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
39	Ba	2	98	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
40	La	2	98	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	-	-	-
41	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.020	0.000	正方晶
42	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.020	0.003	正方晶
43	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.020	0.020	正方晶
44	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.020	0.100	正方晶
45	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.020	0.120	正方晶
46	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.000	0.020	正方晶
47	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.003	0.020	正方晶
48	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.100	0.020	正方晶
49	-	-	100	42	53	2.000	3.000	-	-	0.667	0.120	0.020	正方晶

【0058】

【表3】

試料番号	Pb置換元素	Pb量a	Zr量b	Ti量c	Mn量A	Nb量B	Sb量C	Ta量D	W量E	A/(B+C+D+2E)	SiO ₂ 量α	Al ₂ O ₃ 量β	結晶構造
	元素名	置換量(モル%)	(モル比)	(重量部)	(重量部)								
50*	-	-	100	48	47	1.500	3.000	-	-	-	0.500	-	-
51*	-	-	100	48	47	1.530	3.000	-	-	-	0.510	-	-
52*	-	-	100	48	47	1.575	3.000	-	-	-	0.525	-	-
53*	-	-	100	48	47	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
54*	-	-	100	48	47	3.000	3.000	-	-	-	1.000	-	-
55*	-	-	100	48	47	3.100	3.000	-	-	-	1.033	-	-
56*	-	-	100	53	42	1.500	9.000	-	-	-	0.500	-	-
57*	-	-	100	53	42	1.530	3.000	-	-	-	0.510	-	-
58*	-	-	100	53	42	1.575	3.000	-	-	-	0.525	-	-
59*	-	-	100	53	42	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
60*	-	-	100	53	42	3.000	3.000	-	-	-	1.000	-	-
61*	-	-	100	53	42	3.100	3.000	-	-	-	1.033	-	-
62*	-	-	100	47	48	1.500	3.000	-	-	-	0.500	-	-
63	-	-	100	47	48	1.530	3.000	-	-	-	0.510	-	-
64	-	-	100	47	48	1.575	3.000	-	-	-	0.525	-	-
65	-	-	100	47	48	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
66	-	-	100	47	48	3.000	3.000	-	-	-	1.000	-	-
67	-	-	100	47	48	3.100	3.000	-	-	-	1.033	-	-
68*	-	-	100	37	58	1.500	3.000	-	-	-	0.500	-	-
69	-	-	100	37	58	1.530	3.000	-	-	-	0.510	-	-
70	-	-	100	37	58	1.575	3.000	-	-	-	0.525	-	-
71	-	-	100	37	58	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
72	-	-	100	37	58	3.000	3.000	-	-	-	1.000	-	-
73	-	-	100	37	58	3.100	3.000	-	-	-	1.033	-	-
74	-	-	93	42	53	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-
75	-	-	101	42	53	2.000	3.000	-	-	-	0.667	-	-

【0059】次いで、これらの成形体を、1050°C～1250°Cの温度で1時間～5時間、酸素雰囲気中にて焼成し、圧電磁器焼結体を得た。これらの焼結体に対して、ラップ研磨を実施した後、分極用の電極を形成して、80°C～100°Cのシリコーンオイル中で1kV/mm～4kV/mmの電界を30分～60分間印加することによって、分極処理を施した。

【0060】なお、試料6、12、18、24、30、55、61、67および73については、各試料に係る焼結体の電気絶縁性が低下するため、上述のような分極条件では分極処理を行なうことが不可能であったため、分極処理時の温度を下げ、60°Cのシリコーンオイル中で5.5kV/mmの電界を30分間印加することによって分極処理を施した。

【0061】次いで、これらの分極後の焼結体から、長辺方向が分極方向と一致するような矩形板(5.1mm×1.7mm×0.3mm)を切断装置によって切り出し、これを研磨した。このようにして得られた各試料について、厚みすべり振動モードにおける圧電特性を評価した。

【0062】なお、表1ないし表3において、各試料に係る圧電磁器材料の組成は、一般式:Pb_xZr_yTi_zMaxMdyO₃+ α SiO₂+ β Al₂O₃で表わされるものであり、「Pb量a」、「Zr量b」、「Ti量c」、「Nb量B」、「Sb量C」、「Ta量D」、「W量E」、「A/(B+C+D+2E)」、「SiO₂量α」、「Al₂O₃量β」の各々のモル比をもつて示されている。

【0063】また、表1ないし表3には、各試料に係る固溶体の結晶構造が示されている。なお、結晶構造において、「MPB」は、正方晶と菱面体晶との結晶相境界であることを示している。

【0064】表4ないし表6には、飽和分極状態の電気機械結合係数k_{1s}(%)、および不飽和分極状態の電気機械結合係数k_{1s}(%)、共振抵抗Z_r(Ω)、-20°C～80°Cの温度範囲における共振周波数f_rの温度係数の絶対値|f_r-TC|(ppm/°C)、3点曲げ試験での抗折強度(MPa)、ならびに、15個の試料における、電気機械結合係数k_{1s}および共振周波数f_rの各々のばらつき量(標準偏差)がそれぞれ示されている。

【0065】なお、表1ないし表3ならびに表4ないし表6において、試料番号に*が付されているものは、この発明の範囲外にある比較例に相当する。

【0066】

【表4】

試料番号	k_{10} (飽和分極状態) (%)	k_{10} (未飽和分極状態) (%)	Z_c (Ω)	$ f_r - T_C $ (ppm/°C)	抗折強度 (MPa)	k_{10} ばらつき量 (%)	f_r ばらつき量 (kHz)	備考
1*	39	30	4.2	42	92	0.22	12	
2	39	30	4.1	40	90	0.12	13	
3	39	30	3.9	32	87	0.29	10	
4	42	29	3.8	25	92	0.24	10	
5	41	31	3.6	22	98	0.11	13	
6	41	31	3.7	20	99	0.12	11	分極条件変更
7*	42	32	4.0	42	95	0.15	14	
8	42	32	3.9	40	93	0.24	13	
9	42	32	3.7	32	90	0.12	14	
10	41	31	3.8	25	95	0.18	13	
11	43	33	3.4	22	101	0.11	15	
12	42	33	3.5	20	100	0.11	11	分極条件変更
13*	39	29	4.3	41	92	0.29	11	
14	39	28	4.2	40	90	0.14	11	
15	38	29	4.0	31	87	0.23	15	
16	37	28	3.9	24	92	0.13	15	
17	39	30	3.7	21	98	0.24	11	
18	40	30	3.8	19	98	0.23	13	分極条件変更
19*	40	31	4.1	42	94	0.20	15	
20	40	31	4.0	40	92	0.17	12	
21	40	31	3.8	32	88	0.14	11	
22	39	30	3.7	25	94	0.22	10	
23	42	32	3.5	22	100	0.16	13	
24	41	32	3.6	20	101	0.17	12	分極条件変更

【0067】

* * 【表5】

試料番号	k_{10} (飽和分極状態) (%)	k_{10} (未飽和分極状態) (%)	Z_c (Ω)	$ f_r - T_C $ (ppm/°C)	抗折強度 (MPa)	k_{10} ばらつき量 (%)	f_r ばらつき量 (kHz)	備考
25*	39	30	4.2	42	92	0.30	11	
26	39	30	4.1	40	80	0.28	14	
27	39	30	3.9	32	87	0.20	14	
28	38	29	3.8	25	92	0.17	10	
29	40	31	3.6	22	98	0.27	14	
30	41	31	3.6	20	97	0.28	11	分極条件変更
31	39	30	3.8	24	92	0.01	3	
32	42	32	3.9	25	92	0.01	3	
33	43	33	3.5	26	86	0.01	3	
34	57	44	3.6	25	98	0.04	6	
35	54	42	3.6	26	102	0.06	5	
36	58	38	3.9	27	100	0.05	6	
37	54	38	4.0	28	102	0.31	16	
38	39	30	3.9	26	99	0.01	3	
39	40	31	3.9	24	100	0.01	3	
40	42	32	3.9	26	101	0.01	3	
41	38	29	3.7	25	95	0.28	10	
42	37	28	3.8	25	105	0.30	11	
43	35	27	3.9	25	110	0.11	10	
44	35	27	4.5	25	115	0.14	11	
45	33	25	7.5	25	155	0.30	10	
46	38	29	3.7	25	95	0.22	11	
47	37	28	3.7	25	107	0.14	12	
48	34	26	4.8	25	122	0.29	10	
49	33	25	7.8	25	186	0.30	11	

【0068】

【表6】

試料番号	k_{1s} (飽和分極状態) (%)	k_{1s} (未飽和分極状態) (%)	Z_r (Ω)	$ f_r - T_C $ (ppm/°C)	抗折強度 (MPa)	k_{1s} ばらつき量 (%)	f_r ばらつき量 (kHz)	備考
50*	78	61	2.2	41	103	0.26	11	
51*	78	61	2.1	42	96	0.14	13	
52*	78	61	1.8	55	102	0.12	11	
53*	77	60	1.7	69	104	0.21	15	
54*	79	62	1.5	101	93	0.22	13	
55*	77	61	1.6	103	104	0.22	13	分極条件変更
56*	55	43	3.5	45	102	0.15	11	
57*	55	43	3.1	44	104	0.23	14	
58*	53	41	3.0	46	99	0.22	14	
59*	53	41	3.1	46	93	0.20	13	
60*	59	46	3.2	44	98	0.26	12	
61*	60	46	3.1	46	100	0.24	12	分極条件変更
62*	53	33	4.0	53	102	0.22	12	
63	53	33	3.9	51	103	0.26	11	
64	53	33	3.7	39	102	0.20	12	
65	52	32	3.6	36	103	0.18	14	
66	44	34	3.4	33	104	0.28	13	
67	43	33	3.4	31	101	0.26	11	分極条件変更
68*	38	29	3.9	44	104	0.14	11	
69	39	30	4.0	42	103	0.13	12	
70	38	29	3.9	34	100	0.26	13	
71	39	30	4.1	27	104	0.12	15	
72	42	32	3.9	24	103	0.25	11	
73	43	31	4.0	22	102	0.24	12	分極条件変更
74	38	28	4.0	28	104	0.19	12	
75	39	31	3.9	27	110	0.28	11	

【0069】また、図4には、表1に示した試料4の組成と結晶構造を有する試料において、焼成雰囲気中の酸素濃度すなわち酸素分圧の全圧に対する比が9.9%、8.0%および2.0%の各場合について、分極度を低下させた場合の電気機械結合係数 k_{1s} と共振抵抗 Z_r との関係が示されている。

【0070】図4から明らかなように、同一の電気機械結合係数 k_{1s} が得られる分極度においては、酸素分圧比が8.0%以上(酸素濃度が8.0体積%以上)となるような酸素雰囲気中で焼成した場合の方が、酸素分圧比が2.0%の場合(雰囲気制御を行なわなかった場合)に比べて、共振抵抗 Z_r が小さくなっている。したがって、分極度制御により電気機械結合係数の小さい焼結体を得る場合、酸素分圧比が8.0%以上となるような雰囲気中で焼成すれば、共振抵抗が小さく、それゆえ低損失の焼結体を得ることができる。

【0071】表1ないし表6を参照して、結晶構造が正方晶である試料であって、含有する元素が同じでありながら、M_a量XとM_d量Yとの比X/Y、すなわちA/(B+C+D+2E)が異ならされた試料の間で比較すると、換言すれば、試料1~6、試料7~12、試料13~18、試料19~24、試料25~30、試料62~67、ならびに試料68~73の各間で比較すると、この発明の範囲内にある試料、すなわちA/(B+C+D+2E)が化学量論比である0.500を超える試料によれば、化学量論比である0.500の試料に比べて、共振周波数 f_r の温度係数 $|f_r - T_C|$ がより小さくなっていて、共振周波数の温度安定性が改善されていることがわかる。

【0072】なお、この発明の範囲外であって、正方晶以外の結晶構造を有する試料50~55ならびに試料5

20 6~61によれば、A/(B+C+D+2E)が、化学量論比である0.500よりも大きくなれども、共振周波数の温度安定性を改善する効果が現れていない。

【0073】また、試料62~73と試料1~30との間で比較すればわかるように、Z_r量bおよびT_i量cが変更されても、上述したA/(B+C+D+2E)を化学量論比よりも大きくすることにより、共振周波数の温度安定性を改善することが可能である。

【0074】なお、結晶構造が正方晶である試料において、試料1、2、7、8、13、14、19、20、230 5、26、62、63、68および69のように、A/(B+C+D+2E) < 0.525の場合、| $f_r - T_C|$ が40 ppm/°C以上に大きくなるため、共振周波数の温度依存性に関して高精度が求められる狭帯域フィルタ用の圧電磁器焼結体としてはあまり適しているとは言えない。

【0075】他方、試料6、12、18、24、30、67および73のように、A/(B+C+D+2E) > 1の場合には、前述したように、通常の分極条件によって分極処理することが容易ではない。

【0076】また、試料31~40では、試料4の組成における主成分中のP_b原子が、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換されている。したがって、試料4と試料31~40とを比較すれば、これらの置換の効果を確認することができる。

【0077】すなわち、置換されていない試料4においては、 k_{1s} ばらつき量が、0.24%であるのに対し、主成分中のP_b原子の20モル%以下を、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換した試料31~36ならびに38~40によれば、 k_{1s} ばらつき量を、0.01~0.06%にまで減少させ

することができる。特に、Pb原子を置換する量が、1～4モル%の範囲内にある試料31～33ならびに38～40によれば、 k_1 ばらつき量を0.01%にまで低減することができる。

【0078】また、 f_1 ばらつき量に関しても、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によるPb原子の置換による効果が現れている。すなわち、このような置換を行なっていない試料4においては、 f_1 ばらつき量は、10kHzであるのに対し、Pb原子の20モル%以下を、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換した試料31～36ならびに38～40によれば、 f_1 ばらつき量を3～6kHzにまで減少させることができる。特に、Pb原子を置換する量が、1～4モル%の範囲内にある試料31～33ならびに38～40によれば、 f_1 ばらつき量を3kHzにまで小さくすることができます。

【0079】なお、Pb原子を置換する量が20モル%を超える試料37では、キュリー温度が低下して、熱の影響を受けやすくなっているため、上述した k_1 ばらつき量および f_1 ばらつき量が、ともに大きくなってしまう。

【0080】また、圧電磁器材料の主成分に対する、SiO₂およびAl₂O₃の添加の効果は、試料41～49と、これらの添加を行なっていないことを除いて同じ組成である試料4とを比較することにより確認することができる。

【0081】すなわち、抗折強度を比較したとき、試料4においては、92MPaの抗折強度であるのに対し、試料41～49においては、95MPa以上の抗折強度が得られている。特に、主成分100重量部に対して、SiO₂を0.003重量部以上、およびAl₂O₃を0.003重量部以上含有する試料42～45ならびに47～49によれば、抗折強度が105MPa以上にまで向上している。

【0082】なお、上述したSiO₂およびAl₂O₃の添加量が、0.1重量部を超える試料45および49では、焼結性が低下するとともに、共振抵抗Z_rが5Ωを超えてしまう。そのため、SiO₂およびAl₂O₃の各添加量は、0.1重量部以下であることが好ましい。

【0083】この発明に係る圧電磁器材料に含まれるPb量aに関しては、若干の融通性がある。すなわち、試料74および75のように、Pb量aを9.3～10.1モルの範囲内で変更しても、圧電磁器焼結体の特性に顕著な変化がない。なお、Pb量aをこの範囲より多くすると、焼結体の変形が生じやすく、他方、この範囲より少なくすると、十分に緻密な焼結体を得ることが困難になることがわかっている。

【0084】以上、この発明を特定的な実施例に関連して説明したが、この発明に係る圧電磁器材料およびそれ

を焼成して得られた圧電磁器焼結体は、このような実施例に限定されるものではなく、この発明の範囲内において、種々に変更することが可能である。

【0085】また、この発明に係る圧電磁器焼結体を用いて構成された圧電磁器素子において利用される振動モードは、厚みすべり振動モードに限定されるものではなく、たとえば、拡張振動モード、厚み縦振動モード、あるいは、表面波であってもよく、いずれの振動モードであっても、これを適用することができる。

10 【0086】また、この発明に係る圧電磁器焼結体は、フィルタや発振子のみならず、トラップ素子等の他の圧電応用デバイスにおいて用いることができる。特に、この発明に係る圧電磁器焼結体は、電気機械結合係数が小さく、温度特性が良好であることが要求される用途に向けられることが有利である。

【0087】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る圧電磁器材料によれば、主成分がPbTiO₃、PbZrO₃、およびPb(M_aX_bM_d)O₃(Maは2価または3

20 価の元素から選ばれる少なくとも1種、Mdは5価または6価の元素から選ばれる少なくとも1種。)からなる固溶体であって、この固溶体の結晶構造が正方晶であり、Ma量XとMd量Yとの比X/Yが化学量論比よりも大きくなっているので、上述した実施例で示された結果からわかるように、これを焼成することによって得られた圧電磁器焼結体の共振周波数の温度依存性を小さくすることができる。したがって、この圧電磁器焼結体を用いることにより、共振周波数の温度安定性に優れたフィルタ等の圧電磁器素子を与えることができる。

30 【0088】この発明に係る圧電磁器材料において、MaがMnであり、MdがNb、Sb、TaおよびWから選ばれる少なくとも1種である場合であって、Mnの含有量をAとし、Nb、Sb、TaおよびWの各含有量を、それぞれ、B、C、DおよびEとしたとき、モル比で、0.525≤A/(B+C+D+E)≤1となるようにされると、共振周波数の温度安定性の改善効果がより顕著になり、かつ分極処理をより容易に行なえるようになることができる。

【0089】また、この発明に係る圧電磁器材料において、前述した主成分中のPb原子の20モル%以下を、Ca、Ba、SrおよびLaから選ばれる少なくとも1種によって置換すれば、電気機械結合係数および共振周波数の各々のばらつきを低減する効果を高めることができる。

【0090】また、この発明に係る圧電磁器材料において、主成分100重量部に対して、SiO₂を0.003～0.1重量部、およびAl₂O₃を0.003～0.1重量部さらに含有するようにすると、得られた圧電磁器焼結体の強度を向上させることができる。

50 【0091】また、この発明に係る圧電磁器材料を焼成

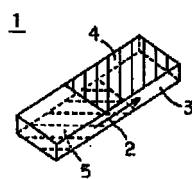
して圧電磁器焼結体を得ようとする場合、酸素濃度が80体積%以上の雰囲気中で焼成するようにすれば、電気機械結合係数が飽和分極状態の80%以下となるような不飽和分極状態であっても、共振抵抗がそれほど大きくなることはなく、このような圧電磁器焼結体をもってたとえばフィルタを構成した場合、このフィルタの挿入損失を小さくすることができる。

【0092】そのため、圧電磁器焼結体の分極状態を、電気機械係数が飽和状態の80%以下となるような不飽和分極状態とすることにより、この圧電磁器焼結体をもって、電気機械結合係数の小さいことが要求される、たとえば狭帯域のフィルタを有利に得ることができる。

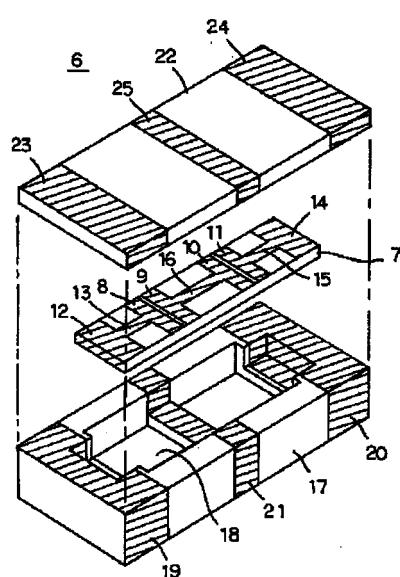
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による圧電磁器素子とし*

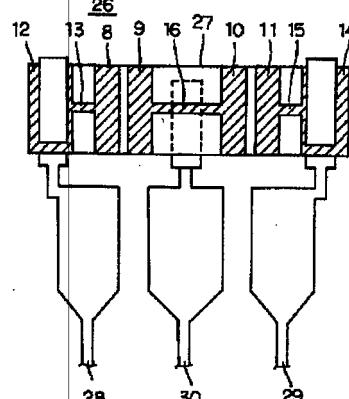
【図1】



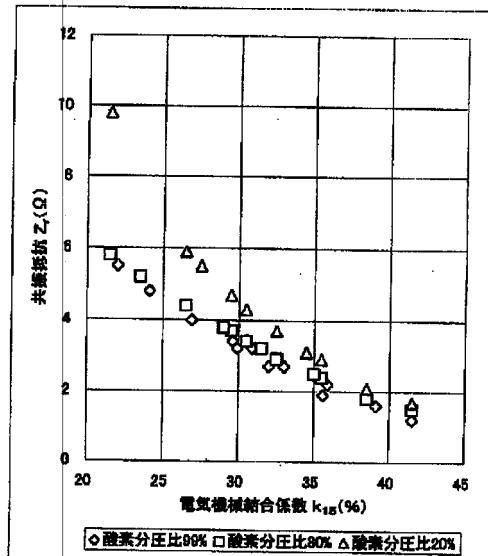
【図2】



【図3】



【図4】



* ての発振子1を示す斜視図である。

【図2】この発明の他の実施形態による圧電磁器素子としてのフィルタ6を分解して示す斜視図である。

【図3】この発明のさらに他の実施形態による圧電磁器素子としてのフィルタ26を示す正面図である。

【図4】この発明の実施例において作製された試料4の組成を有する圧電磁器焼結体を得るための焼成雰囲気中の酸素分圧比を変えた各場合について、分極度を低下させたときの電気機械結合係数 k_{15} と共振抵抗 Z との関係を示す図である。

【符号の説明】

1 発振子

3, 7, 27 圧電磁器焼結体

4, 5, 8~11 振動電極

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 04 B 35/49		C 04 B 35/49	L
			N
			P
H 01 L 41/09		H 01 L 41/08	Q
41/187		41/18	C
			101D

F ターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA09 AA11
AA12 AA14 AA15 AA18 AA19
AA29 AA30 AA32 AA34 BA10
CA01 GA02